

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 853.873

Classification internationale



1.289.647

C 07 c

Procédé de préparation de triaminobenzène. (Invention : Gérard DESSEIGNE.)

ÉTAT FRANÇAIS REPRÉSENTÉ PAR LE MINISTRE DES ARMÉES (DIRECTION DES
POUDRES) résidant en France (Seine).

Demandé le 25 février 1961, à 10^h 41^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 26 février 1962.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 14 de 1962.)

(Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7,
de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)

On connaît différentes méthodes de préparation de triamines aromatiques de la série du benzène, par réduction des dérivés trinitrés correspondants. Selon certains procédés, on utilise des agents chimiques pour réaliser la réduction, mais on obtient alors de mauvais rendements et, en outre, les produits de réaction sont souillés d'impuretés constituées par exemple par des sels métalliques dont il est difficile d'extraire la base libre correspondante.

Par ailleurs, on a réalisé déjà la réduction catalytique d'hydrocarbures aromatiques trinitrés en utilisant comme catalyseur du nickel actif de Raney ou même un métal précieux; néanmoins ces méthodes conviennent mal dans le cas particulier du trinitrobenzène, car ce composé est plus difficile à hydrogéner que les homologues supérieurs de la série: elles conduisent en effet à des mauvais rendements dus au fait que le catalyseur est rapidement mis hors d'usage par dépôt de goudrons à sa surface.

On a maintenant découvert que la réduction du 1-3-5 triaminobenzène pouvait être effectuée dans de très bonnes conditions, en procédant à une hydrogénation au sein d'un solvant, constitué par un alcool saturé aliphatique inférieur et/ou un ester aliphatique inférieur saturé, en présence d'un métal précieux tel que le platine, le palladium et le rhodium, déposé dans une proportion de 1 à 10 % sur un support constitué par du charbon actif pulvérulent.

La présente invention concerne un tel procédé de préparation de 1-3-5 triaminobenzène, qui permet d'obtenir des rendements de l'ordre de 70 à 80 %.

La réaction conforme à l'invention est mise en œuvre à une pression comprise entre 1 et 30 kg/cm², de préférence entre 5 et 20 kg/cm². On a observé en effet que, les autres facteurs étant égaux par ailleurs, une augmentation de la pression

donnait lieu à une vitesse plus grande de réaction, sans influencer sur le rendement; néanmoins, si on dépasse 20 kg/cm², le rendement tend à diminuer du fait d'une hydrogénation partielle du noyau benzénique.

La température de la réaction est comprise entre 20 et 60 °C; une augmentation, toutes les autres conditions étant égales par ailleurs, ne provoque qu'une faible augmentation de la vitesse de réaction en n'agissant sensiblement pas sur le rendement. On peut ainsi faire débiter la réaction à la température ordinaire et laisser le mélange réactionnel s'échauffer jusqu'à ce que l'absorption d'hydrogène soit terminée.

On a observé en outre que le catalyseur devait être présent dans le milieu réactionnel à une concentration au moins égale à 1 g par litre de solution, en effet, pour des concentrations inférieures, il se produit un empoisonnement du catalyseur, la vitesse de la réaction étant initialement normale, puis diminuant brusquement après une certaine absorption d'hydrogène.

La solution réactionnelle a de préférence une concentration en trinitrobenzène comprise entre 2 et 6 g par litre de solvant.

Si on utilise comme solvant un ester aliphatique, le catalyseur peut être séparé par filtration de la solution bouillante et le 1-3-5 triaminobenzène peut être obtenu à l'état libre, sous forme d'hydrate cristallisé, par refroidissement et concentration du filtrat.

Dans le cas où on utilise au contraire un solvant alcoolique tel que le méthanol et l'éthanol dès l'achèvement de la réduction, on neutralise l'amine en solution, et sous atmosphère d'hydrogène, par addition d'un acide minéral ou organique; on sépare ensuite le catalyseur par filtration, autant que possible à l'abri de l'air; on évite ainsi la cristallisation de l'hydrate de triaminobenzène qui se trouve

en solution sous forme de chlorhydrate, par exemple, sans qu'on ait eu à l'isoler.

On a donné ci-dessous, à titre d'illustration, des exemples nullement limitatifs de mise en œuvre du procédé conforme à l'invention.

Exemple 1. — Dans un autoclave muni d'un dispositif d'agitation, on charge une solution de 42,6 g (0,2 moles) de 1-3-5 trinitrobenzène dans 1 000 cm³ d'acétate d'éthyle. On agite en présence de 2 g de catalyseur au palladium à 5 % sur un support de carbone pulvérulent, sous une pression initiale d'hydrogène de 10 kg/cm², la température du liquide réactionnel étant maintenue entre 55 °C et 60 °C. La quantité théorique d'hydrogène est absorbée en quatre-vingt minutes.

Le catalyseur est séparé par filtration de la solution réactionnelle au voisinage de l'ébullition et le monohydrate de triaminobenzène se sépare par refroidissement du filtrat à 0 °C. L'hydrate de triaminobenzène est obtenu en aiguilles blanches noirissant par exposition à l'air et à la lumière.

Le rendement est de 74 % de la théorie, en produit fondant à 89 °C.

Exemple 2. — Une solution de 42,6 g (0,2 moles) de 1-3-5 trinitrobenzène dans 1 000 cm³ de méthanol est agitée, en présence de 2 g de catalyseur au palladium à 5 % sur support de carbone, sous une pression de 10 kg/cm², à une température de 55° à 60 °C. La quantité théorique d'hydrogène est absorbée en quatre-vingt minutes.

La solution alcoolique, refroidie à la température ordinaire, est neutralisée par addition de la quantité théorique d'acide chlorhydrique en solu-

tion aqueuse à 35 % et filtrée, à l'abri de l'air, pour séparer le catalyseur.

Par concentration de la solution sous vide, on obtient le chlorhydrate de triaminobenzène avec un rendement de 75 % de la théorie.

Le procédé de l'invention peut bien entendu être appliqué à la préparation des homologues supérieurs du triaminobenzène; la réduction des dérivés trinitrés correspondants se fait en effet alors sans difficultés.

RÉSUMÉ

La présente invention concerne un procédé de préparation de 1-3-5 triaminobenzène par réduction de 1-3-5 trinitrobenzène, selon lequel on réalise la réaction en mettant en présence une solution dans un solvant constitué par un alcool saturé aliphatique inférieur tel que le méthanol et l'éthanol et/ou un ester aliphatique inférieur saturé tel que l'acétate d'éthyle de 20 à 60 g/l de 1-3-5 trinitrobenzène, au moins 1 g par litre de solution d'un catalyseur constitué par un métal précieux tel que le platine, le palladium et le rhodium déposé dans une proportion de 1 à 10 % sur du charbon actif pulvérulent et de l'hydrogène à une pression comprise entre 1 et 30 kg/cm² et de préférence entre 5 et 20 kg/cm² et en agitant, la température étant comprise de préférence entre 20 et 60 °C.

ÉTAT FRANÇAIS REPRÉSENTÉ

PAR LE MINISTRE DES ARMÉES

(DIRECTION DES POUDRES)

Par procuration :

G. BEAU DE LOMÉNIE, André ARMENCAUD & G. HOUSSARD